

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-199741

(43)Date of publication of application : 31.07.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/04
H01L 21/28

(21)Application number : 08-004875

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 16.01.1996

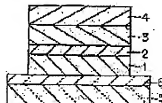
(72)Inventor : TERAUCHI MASA HARU
WADA TAKAHIRO

(54) THIN FILM SOLAR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film solar cell with high efficiency along with an optimized electronic characteristic of a window layer, by depositing a p-type semiconductor optical absorption layer, an n-type semiconductor middle layer, a semiconductor window layer, and an n-type transparent layer, each with a specific relation of electron affinity, a work function, and a band gap, sequentially on a substrate having an electrode layer or a metallic substrate having polarity.

SOLUTION: A p-type semiconductor optical absorption layer 1 with electron affinity of χ_1 , a work function of Φ_1 , and a band gap of E_{g1} , an n-type middle semiconductor layer 2 with electron affinity of χ_2 , a work function of Φ_2 , and a band gap of E_{g2} , a semiconductor window layer 3 with electron affinity of χ_3 , a work function of Φ_3 , and a band gap of E_{g3} , and an n-type transparent electrode 4 with electron affinity of χ_4 , a work function of Φ_4 , and a band gap of E_{g4} are laminated sequentially on a substrate with an electrode layer. In this case, these factors of electron affinity are substantially equal, and $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$, $\Phi_1 > \Phi_2 > \Phi_4$, $\Phi_2 \leq \Phi_3 < \Phi_1$ and a difference between Φ_2 and Φ_3 is not larger than kT.



特開平9-199741

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04			H 0 1 L 31/04	E
21/28	3 0 1		21/28	3 0 1 Z
			31/04	H

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

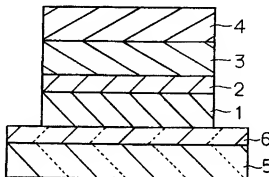
(21)出願番号	特願平8-4875	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成8年(1996)1月16日	(72)発明者	寺内 正治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	和田 隆博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池

(57)【要約】

【課題】本来の光吸収層1と中間層2での光電変換に加えて、窓層3と透明電極層4での光電変換が加わり、中間層2と窓層3の間にはkTを越える電位障壁がないため、光吸収層1と中間層2での光電変換は影響を受けない構成とすることにより、窓層の電子親和力、仕事関数、バンドギャップ等の電気的特性を最適化し、高効率の薄膜太陽電池を提供する。

【解決手段】電極層を設けた基板または電極性を備えた金属基板上に、p型の半導体の光吸収層1、n型の半導体の中間層2、半導体の窓層3、n型の透明電極層4を順次積層する。または透明性基板上に、透明電極層4、半導体の窓層3、n型の半導体の中間層2、p型の半導体の窓層1を順次積層する。本来の光吸収層1と中間層2での光電変換に加えて、窓層3と透明電極層4での光電変換が加わり、特性の向上が図れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極層を設けた基板または電極性を備えた金属基板上に、電子親和力が x_1 で仕事関数が ϕ_1 で且つ禁制体幅が E_{g1} であるp型の半導体の光吸収層、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が ϕ_2 で且つ禁制体幅が E_{g2} であるn型の半導体の中間層、その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が ϕ_3 で且つ禁制体幅が E_{g3} である半導体の窓層、その上に電子親和力が x_4 で仕事関数が ϕ_4 で且つ禁制体幅が E_{g4} であるn型の透明電極層を順次積層し、 x_1 と x_2 と x_3 と x_4 とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_4$ 、 $\phi_2 \leq \phi_3 < \phi_1$ で、かつ ϕ_2 と ϕ_3 の差は大きいくともkT程度とすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】 透明性基板上に、電子親和力が x_4 で仕事関数が ϕ_4 で且つ禁制体幅が E_{g4} である透明電極層その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が ϕ_3 で且つ禁制体幅が E_{g3} である半導体の窓層、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が ϕ_2 で且つ禁制体幅が E_{g2} であるn型の半導体の中間層、その上に電子親和力が x_1 で仕事関数が ϕ_1 で且つ禁制体幅が E_{g1} であるp型の半導体の光吸収層を順次積層し、 x_1 と x_2 と x_3 と x_4 とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_4$ 、 $\phi_2 \leq \phi_3 < \phi_1$ で、かつ ϕ_2 と ϕ_3 の差は大きいくともkT程度とすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項3】 光吸収層が、CuInSe₂、CuInS₂、CuGaSe₂、CuGaS₂及びこれらの固溶体から選ばれた少なくとも一つである請求項1または2記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】 中間層が、溶液析出のCdS層である請求項1または2に記載の薄膜太陽電池。

【請求項5】 窓層が、ZnOである請求項1または2に記載の薄膜太陽電池。

【請求項6】 透明電極層が、ZnOまたはITOである請求項1または2に記載の薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高効率薄膜太陽電池の改良に関する。さらに詳しくは、電気的特性を改良し、高効率の薄膜太陽電池を提供する。

【0002】

【従来の技術】近い将来、エネルギー供給が次第に困難になることが予想され、太陽電池の高効率化、低コスト化が大きな課題となっている。なかでも、大面積化が容易な薄膜系太陽電池は大幅な低コスト化が可能なので、そのエネルギー変換効率の向上が強く望まれている。この薄膜系太陽電池には化合物半導体特にI-III-V₂族薄膜を用いたものが広く開発されつつある。I-III-V₂族薄膜を用いた太陽電池の構成は、Mo薄膜を設けたガラ

ス基板上にp型CuInSe₂層を蒸着法で形成し、次いで、化学析出法によってn型CdS層を、その上に高抵抗ZnO層を、最後に透明電極層を設けて太陽電池とする(M. Nishitani et al.: 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Dec. 5-9, 1994)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のI-III-V₂族薄膜太陽電池の構成では、p型CuInSe₂層とn型CdS層で形成されるpn接合に漏れ電流が発生した場合に、太陽電池としての特性が劣化することを防ぐために、ZnO層が形成されており、これにより、漏れ電流による特性の劣化は緩和されている。しかし、動作原理からは本来必要なZnOを形成しながら、それが漏れ電流の防止層としてしか動作せず、特性の向上への寄与が考慮されていない。

【0004】本発明は、前記従来の問題を解決するため、窓層の電子親和力、仕事関数、バンドギャップ等の電気的特性を最適化し、高効率の薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の第1番目の薄膜太陽電池は、電極層を設けた基板または電極性を備えた金属基板上に、電子親和力が x_1 で仕事関数が ϕ_1 で且つ禁制体幅が E_{g1} であるp型の半導体の光吸収層、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が ϕ_2 で且つ禁制体幅が E_{g2} であるn型の半導体の中間層、その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が ϕ_3 で且つ禁制体幅が E_{g3} である半導体の窓層、その上に電子親和力が x_4 で仕事関数が ϕ_4 で且つ禁制体幅が E_{g4} であるn型の透明電極層を順次積層し、 x_1 と x_2 と x_3 と x_4 とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_4$ 、 $\phi_2 \leq \phi_3 < \phi_1$ で、かつ ϕ_2 と ϕ_3 の差は大きいくともkT程度とすることを特徴とする。前記において、kはボルツマン定数、Tは温度(単位:ケルビン)を示す(以下同様)。

【0006】次に本発明の第2番目の薄膜太陽電池は、透明性基板上に、電子親和力が x_4 で仕事関数が ϕ_4 で且つ禁制体幅が E_{g4} である透明電極層その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が ϕ_3 で且つ禁制体幅が E_{g3} である半導体の窓層、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が ϕ_2 で且つ禁制体幅が E_{g2} であるn型の半導体の中間層、その上に電子親和力が x_1 で仕事関数が ϕ_1 で且つ禁制体幅が E_{g1} であるp型の半導体の光吸収層を順次積層し、 x_1 と x_2 と x_3 と x_4 とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\phi_1 > \phi_2 > \phi_4$ 、 $\phi_2 \leq \phi_3 < \phi_1$ で、かつ ϕ_2 と ϕ_3 の差は大きいくともkT程度とすることを特徴とする。

【0007】前記第1〜2番目の薄膜太陽電池の構成に

においては、光吸収層が、 CuInSe_2 、 CuInS_2 、 CuGaSe_2 、 CuGaS_2 及びこれらの固溶体から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

【0008】また前記構成においては、中間層が、溶液析出の CdS 層であることが好ましい。また前記構成においては、窓層が、 ZnO であることが好ましい。

【0009】また前記構成においては、透明電極層が、 ZnO または ITO であることが好ましい。前記本発明の第1～2番目の薄膜太陽電池の構成によれば、本来の光吸収層と中間層での光電変換に加えて、窓層と透明電極層での光電変換が加わる。中間層と窓層の間には kT を超える電位障壁がないため、光吸収層と中間層での光電変換は影響を受けない。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の一実施形態の太陽電池の構成は図1に示すように、電極層を設けた基板または電極性を備えた金属基板上に、電子親和力が x_1 で仕事関数が Φ_1 で且つ禁制幅が E_{g1} である p 型の半導体の光吸収層1、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が Φ_2 で且つ禁制幅が E_{g2} である n 型の半導体の中間層2、その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が Φ_3 で且つ禁制幅が E_{g3} である半導体の窓層3、その上に電子親和力が x_4 で仕事関数が Φ_4 で且つ禁制幅が E_{g4} である n 型の透明電極層4を順次積層した構成であり、しかも $x_1 < x_2 < x_3 < x_4$ とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\Phi_1 > \Phi_2 > \Phi_3 > \Phi_4$ 、 $\Phi_2 < \Phi_3 < \Phi_4$ で、かつ Φ_2 と Φ_3 の差は大きくても kT 程度とする。

【0011】または図2に示すように、透明性基板上に、電子親和力が x_4 で仕事関数が Φ_4 で且つ禁制幅が E_{g4} である透明電極層4、その上に電子親和力が x_3 で仕事関数が Φ_3 で且つ禁制幅が E_{g3} である半導体の窓層3、その上に電子親和力が x_2 で仕事関数が Φ_2 で且つ禁制幅が E_{g2} である n 型の半導体の中間層2、その上に電子親和力が x_1 で仕事関数が Φ_1 で且つ禁制幅が E_{g1} である p 型の半導体の光吸収層1を順次積層した構成であり、しかも $x_1 < x_2 < x_3 < x_4$ とは実質的にほぼ等しく、 $E_{g1} < E_{g2} < E_{g3} < E_{g4}$ 、 $\Phi_1 > \Phi_2 > \Phi_4$ 、 $\Phi_2 < \Phi_3 < \Phi_1$ で、かつ Φ_2 と Φ_3 の差は大きくても kT 程度とする。

【0012】前記の光吸収層1、中間層2、窓層3、透明電極層4の電子親和力($x_1 \sim x_4$)、仕事関数($\Phi_1 \sim \Phi_4$)、禁制幅($E_{g1} \sim E_{g4}$)は、単体で図3(a)に示す関係にある。それを接合させた本発明の太陽電池のエネルギーバンド構造図は、図3(b)のようになる。本来の光吸収層1と中間層2での光電変換に加えて、窓層3と透明電極層4での光電変換が加わ

る。中間層2と窓層3の間には kT を超える電位障壁がないため、光吸収層1と中間層2での光電変換は全く影響を受けない。

【0013】比較例として、従来のエネルギーバンド構造を図4(a)、(b)に示す。図4(a)のように窓層3と中間層2に kT を超える電位障壁が生じた場合には光吸収層1と中間層2での光電変換により発生した光電流は、窓層3と中間層2に生じた電位障壁のために減少する。図4(b)のように透明電極層4と窓層3に電位障壁がない場合には、窓層3が透明電極層4と同程度の低抵抗であるため、漏れ電流を減少させることができず、本発明の構造に比べて太陽電池の特性が悪くなる。

【0014】

【実施例】以下実施例により、さらに具体的に説明する。

【0015】

【実施例1】ガラス基板上に Mo 電極を RF マグネトロンスパッタ法で $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の厚さに作製した。その後、所定領域に $p\text{-CuInSe}_2$ 薄膜を真空蒸着法で $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。その上に p-n 接合を形成するため、 CdS 薄膜を溶液析出法で、 CdI_2 、 NH_4Cl_2 、 NH_3 、及びチオ尿素の混合溶液を用いて、 50 nm 程度の厚さに形成した。その上 RF マグネトロンスパッタ法で、 ZnO ターゲットを使用し、スパッタガスとして Ar を用い、導電率が CdS 薄膜と同程度の ZnO 薄膜を膜厚が 150 nm 程度の厚さに形成した。さらにその上に同じく RF マグネトロンスパッタ法で、 ITO （インジウム-錫酸化物合金、 $\text{Sn} : 5 \text{ wt} \%$ ）ターゲットを使用し、スパッタガスとして Ar を用い、導電率が $2 \times 10^3 (\text{S}/\text{cm})$ 程度の ITO 薄膜を 500 nm 程度厚さに形成した。下記の表1にこの実施例の太陽電池の $\text{AM1.5} (100 \text{ mW}/\text{cm}^2)$ の照射光に対する特性を示す。

【0016】

【比較例1～2】比較のために、窓層の ZnO の作製時にスパッタガスを $\text{Ar} + \text{O}_2 (5 \%)$ とし、半絶縁性としてエネルギーバンド構造を図4(a)のようにした太陽電池（比較例1）も作製した。さらに窓層の ZnO の作製時に、ターゲットを、不純物として Al を添加した（ $2 \text{ wt} \%$ ） ZnO ターゲットとして、スパッタガスとして Ar を用い、 ZnO の導電率を ITO 程度とし、エネルギーバンド構造を図4(b)のようにした太陽電池（比較例2）も作製した。表1にこれらの太陽電池の $\text{AM1.5} (100 \text{ mW}/\text{cm}^2)$ の照射光に対する特性を実施例1のデータとともに示す。

【0017】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
変換効率 η (%)	12.6	1.44	7.57
開放端電圧 V_{oc} (V)	0.61	0.55	0.45
開放端電流 J_{sc} (mA/cm ²)	30.8	7.5	29.0
フィッファクター $F.F$	0.67	0.35	0.58

【0018】表1に示すように、本実施例で得られた太陽電池の特性は、従来の構成で得られる太陽電池の特性よりはるかに優れていることが確認できた。

【0019】

【実施例2】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。図2は本発明の1実施例を示す略断断面図である。ガラス基板上にRFマグネトロンスパッタ法で、ITO ($S_n: 5wt\%$) ターゲットを使用し、スパッタガスとしてArを用い、導電率が 2×10^3 (S/cm) 程度のITO薄膜を、500nm程度の厚さに形成した。その上にRFマグネトロンスパッタ法で、ZnOターゲットを使用し、スパッタガスとしてArを用い、CdS薄膜と同程度のZnO薄膜を膜厚150nm程度の厚さに形成した。その上にヘテロ接合を形成するため、CdS薄膜を溶液析出法で、CdI₂、NH₄Cl₂、NH₃、チオ尿素の混合溶液を用いて、50nm程度の厚さに形成した。その上にp-CuInSe₂薄膜を真空蒸着法で2~3μmの厚さに形成した。その上

にAu電極を真空蒸着法で1μm程度の厚さに形成した。表2にこれらの太陽電池のAM1.5 (100mW/cm²) の照射光に対する特性を示す。

【0020】

【比較例3~4】比較のために、窓層のZnOの作製時にスパッタガスをAr+O₂ (5%) として半絶縁性として、エネルギーバンド構造を図4(a)のようにした太陽電池 (比較例3) も作製した。さらに窓層のZnOの作製時に、ターゲットを、不純物としてAlを添加した (2wt%) ZnOターゲットとして、スパッタガスとしてArを用い、ZnOの導電率をITO程度とし、エネルギーバンド構造を図4(b)のようにした太陽電池 (比較例4) も作製した。表2にこれらの太陽電池のAM1.5 (100mW/cm²) の照射光に対する特性を実施例2のデータとともに示す。

【0021】

【表2】

	実施例 2	比較例 3	比較例 4
変換効率 η (%)	10.2	1.14	6.15
開放端電圧 V_{oc} (V)	0.55	0.50	0.40
開放端電流 J_{sc} (mA/cm ²)	30.8	6.5	29.0
フィッファクター $F.F$	0.60	0.35	0.53

【0022】表2に示すように、本実施例の構成で得られた太陽電池の特性は、従来の構成で得られる太陽電池の特性よりはるかに優れていることが確認できた。

【0023】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、本来の光吸収層と中間層での光電変換に加えて、窓層と透明電極層での光電変換が加わり、中間層と窓層の間にはkTを超える電位障壁がないため、光吸収層と中間層での光電変換は全く影響を受けないことにより、窓層の電子親和力、仕事関数、バンドギャップ等の電気的特性を最適化し、高効率の薄膜太陽電池を実現できる。したがって、本発明の構成によって、変換効率の非常に高い優れた太陽電池を容易に得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の太陽電池の断面構造図。

【図2】 本発明の実施例2の太陽電池の断面構造図。

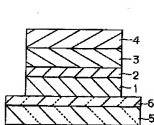
【図3】 (a) (b) は本発明の一実施例の太陽電池のエネルギーバンド図。

【図4】 (a) (b) は従来の太陽電池のエネルギーバンド図。

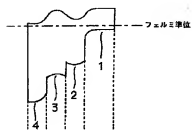
【符号の説明】

- 1 光吸収層
- 2 半導体の中間層
- 3 窓層
- 4 透明電極層
- 5 ガラス基板
- 6 下部電極

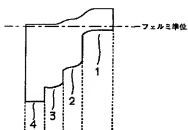
【図 1】



【図 4】

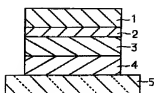


(a)

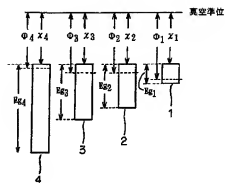


(b)

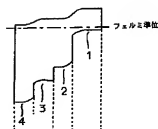
【図 2】



【図 3】



(a)



(b)